

## การพัฒนาระบวนการผลิตน้ำยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ ด้วยรังสีให้มีประสิทธิภาพโดยใช้ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ร่วมกับสารไวปฏิกิริยา

ชยากริต ศิริอุปถัมภ์

ภาควิชาเคมีและเทคโนโลยี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

โทรศัพท์ 2186781 โทรสาร 2186770

มานิตย์ ช้อนสุข

กองเคมี สำนักงานพลังงานปรมาณูเพื่อสันติ

โทรศัพท์ 5795230 โทรสาร 5613013

### บทคัดย่อ

ได้ทำการทดลองเพื่อหาวิธีลดปริมาณรังสีที่ใช้ในการวัลคาไนซ์น้ำยางธรรมชาติด้วยรังสี วิธีที่ได้ผลดีคือการทำวัลคาไนซ์ร่วมระหว่างการวัลคาไนซ์บางส่วนด้วยรังสี โดยใช้ 5 phr n-butyl acrylate เป็นสารไวปฏิกิริยา และ 0.1 phr t-butyl hydroperoxide เป็นสารไวปฏิกิริยาร่วมและฉายรังสีที่ปริมาณ 4 kGy หลังจากนั้น ทำการวัลคาไนซ์ต่อโดย redox vulcanization คือเติม 4 phr fructose และทำให้ร้อนที่ 60 °ซ นาน 3 ชั่วโมง หรือเติม 0.4 phr tetra-ethylene pentamine ที่อุณหภูมิห้องนาน 1 ชั่วโมง ซึ่งจะให้ฟิล์มยางที่มีค่าความต้านแรงดึงจนขาด ประมาณ 25 MPa Modulus 300% ประมาณ 0.9 MPa และ ค่า crosslink density ประมาณ  $1.5 \times 10^{19}$  crosslink/cm<sup>3</sup> เป็นที่น่าสังเกตว่าค่า crosslink density ของฟิล์มยางจากการทำวัลคาไนซ์ร่วมนี้จะเป็นค่าเฉลี่ยของ crosslink density ของฟิล์มยางจากการทำวัลคาไนซ์ด้วยรังสีล้วนๆ ( $2.0 \times 10^{19}$  crosslink/cm<sup>3</sup>) และจากการทำวัลคาไนซ์ด้วยวิธีด็อกซ์ล้วนๆ ( $1.0 \times 10^{19}$  crosslink/cm<sup>3</sup>)



## **Development of an Efficient Process for Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex Using Hydroperoxide with Sensitizer**

**Chyagrit Siri-Upathum,**

Department of Nuclear Technology, Faculty of Engineering  
Chulalongkorn University Tel. 2186781 Fax. 2186770

**Manit Sonsuk,**

Chemistry Division, Office of Atomic Energy for Peace  
Tel. 5795230 Fax. 5613013

### **ABSTRACT**

An attempt was made to reduce irradiation dose for radiation vulcanization of natural rubber latex. A promising method was to partially crosslink the latex by radiation vulcanization using n-butyl acrylate (n-BA) as sensitizer and t-butyl hydroperoxide (BHPO) as a co-sensitizer followed by redox vulcanization using residual BHPO as an oxidant and either fructose or tetra ethylene pentamine as reducing agents. It was found that the irradiation dose was reduced to 4 kGy with 5 phr n-BA as sensitizer and 0.1 phr BHPO as co-sensitizer. Successive crosslinking to full vulcanization was done by redox vulcanization using either 4 phr fructose at 60°C for 3 hours or 0.4 phr tetra-ethylene pentamine at room temperature for 1 hour. The rubber films obtained had tensile strength of about 25 MPa, modulus 300% of 0.9 MPa and crosslink density of about  $1.5 \times 10^{19}$  crosslink/cm<sup>3</sup>. It was noted that the rubber film from the co-vulcanization was the average value of the values obtained by radiation vulcanization and redox vulcanization.

## 1. บทนำ

ปกติปริมาณรังสีที่ใช้ในการวัลคาไนซ์น้ำยางธรรมชาติจะเป็นประมาณ 12 -25 kGy เมื่อใช้สารไวปฏิกิริยาเป็น n-butyl acrylate (n-BA) ในปริมาณ 5 parts per hundred rubber (phr) (Makuuchi 1985, Gazeley 1990) มีการศึกษาต่อๆ มาถึงวิธีที่จะลดปริมาณรังสีในการวัลคาไนซ์ให้ต่ำลงเพื่อลดเวลาและต้นทุนการผลิต โดยใช้ poly functional monomer (Makuuchi 1984) หรือใช้ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ เติมเข้าในน้ำยาง (Yanti 1990) การใช้ poly functional monomer ถึงแม้จะลดปริมาณรังสีลงได้เป็นประมาณ 10 kGy โดยใช้ 1, 6- hexanediol diacrylate (A-HD) แต่เนื่องจากสารจำพวก poly functional monomer จะมีความเป็นพิษทำให้เนื้อเยื่อระคายเคืองได้ ซึ่งเป็นการทำลายคุณสมบัติที่ดีของฟิล์มยางวัลคาไนซ์ด้วยรังสีที่ปกติจะสะอาดไม่ระคายเคืองต่อเนื้อเยื่อ ส่วนการใช้ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์นั้น ตามรายงานจะลดปริมาณรังสีได้เพียงเล็กน้อย 2-3 kGy เท่านั้น ยังมีรายงานการใช้ t-butyl hydroperoxide เป็นสารไวปฏิกิริยาร่วมกับ n-BA เพื่อลดปริมาณรังสี (ปริญญา 1990) โดยใช้ hydroperoxide 0.1 phr ร่วมกับ n-BA 5 phr สามารถลดปริมาณรังสีจากปกติ 15 kGy เหลือประมาณ 8 kGy การศึกษาทดลองครั้งนี้มีจุดประสงค์ที่จะลดปริมาณรังสีในการวัลคาไนซ์น้ำยางธรรมชาติให้ลดลงต่ำกว่า 8 kGy โดยการทำวัลคาไนซ์น้ำยางธรรมชาติด้วยรังสีบางส่วน และวัลคาไนซ์ต่อจนสมบูรณ์โดยใช้กระบวนการรีดอกซ์

## 2. วัสดุอุปกรณ์และวิธีการ

### 2.1 วัสดุและอุปกรณ์

- น้ำยางชั้นจาก บริษัท จนนะ จำกัด
- n-BA จาก บริษัท Formosa Plastic จำกัด ได้หวัน
- fructose และ tetra-ethylene pentamine (TEPA) Purum grade จาก บริษัท Fluka จำกัด

## 2.2 วิธีการ

น้ำยางชั้นที่มีอายุการเก็บประมาณ 2-3 เดือน หลังปั่นให้เข้มข้นขึ้นนำมาเจือจางด้วยสารละลาย 1%  $\text{NH}_3$  ให้ dry rubber content (DRC) ลดลงจากประมาณ 60% เป็น 50% เติมสารละลาย 10% KOH เพื่อให้ น้ำยางเสถียรต่อสารไวปฏิกิริยา หลังจากนั้นจึงเติม BHPO 0.1 phr และ n-BA 5 phr กวนให้เข้ากัน 1 ชั่วโมง โดยใช้เครื่องกวนแบบแม่เหล็กก่อนฉายรังสี

## 2.3 การฉายรังสี

น้ำยางที่ผสมตามหัวข้อ 2.2 แล้ว นำมาฉายรังสีในเครื่องฉายรังสี Gamma Cell 220 (บริษัท Nordian International) ความแรงรังสี Co-60 16 kCi ให้อัตรารังสี 15 kGy ต่อชั่วโมง

## 2.4 การวัลคาไนซ์น้ำยางธรรมชาติด้วยกระบวนการรีดอกซ์

การวัลคาไนซ์น้ำยางด้วยกระบวนการรีดอกซ์โดยใช้ fructose เป็นตัวรีดิวซ์ ดัดแปลงมาจากวิธีของ Azemi 1993 และโดยใช้ TEPA เป็นตัวรีดิวซ์ ดัดแปลงมาจากวิธีของ Iskandar 1994 น้ำยางหลังจากฉายรังสีที่ปริมาณรังสีครึ่งหนึ่งของการทำวัลคาไนซ์ด้วยรังสี โดยมี BHPO 0.1 phr เป็นสารไวปฏิกิริยาร่วม คือ 4 kGy นำมาเติม 1-4 phr ของสารละลาย fructose 20% และอุ่นให้ร้อนที่  $60^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง สำหรับการใส่ TEPA เป็นสารรีดิวซ์ ใช้ 0.1-0.4 phr ของ TEPA และทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง 1 ชั่วโมง ปฏิกริยาจะเสร็จสมบูรณ์เอง

## 2.5 การหาเปอร์เซ็นต์การเชื่อมโยง (crosslink density) และคุณสมบัติเชิงกลของแผ่นยาง

น้ำยางธรรมชาติที่วัลคาไนซ์แล้วตามหัวข้อ 2.3 และ 2.4 นำมาทดลองบนแผ่นแก้วมีขอบให้น้ำยางแห้งจนใสในอากาศให้มีความหนาประมาณ 0.8 มม. เมื่อแห้งนำไปล้างในน้ำโดยแช่ไว้ในน้ำสะอาดปริมาตรประมาณ 10 ลิตร ทิ้งไว้ค้างคืน และนำไปทำให้แห้งในอากาศอบต่อในตู้อบที่  $70^\circ\text{C}$  ค้างคืน ตัดแผ่นยางเป็นชิ้นเล็กๆ ตัวอย่างละ 4 ชิ้น ขนาด 3x5 มม. ชั่งลง

ใน toluene เป็นเวลา 72 ชั่วโมง ชั่งน้ำหนักของชิ้นยางก่อนแช่และหลังแช่ เพื่อหา volume swelling ratio, Q

$$Q = \frac{V_2/V_1}{W_2/D_2} = \frac{W_2/D_2}{W_1/D_1}$$

เมื่อ	$V_2, V_1$	= ปริมาตรของชิ้นยางหลังและก่อนแช่ให้บวม (Swelling)
	$D_2, D_1$	= ความหนาแน่นของชิ้นยางหลังและก่อน swelling
	$W_2, W_1$	= น้ำหนักของชิ้นยางหลังและก่อน swelling
จะได้	Q	= $1 + \frac{D_R}{D_T} \times \frac{W_2}{W_1} - \frac{D_R}{D_T}$
	$D_R$	= ความหนาแน่นของยาง ( $0.939 \text{ g/cm}^3$ )
	$D_T$	= ความหนาแน่นของ toluene ( $0.87 \text{ g/cm}^3$ )

คำนวณหาเปอร์เซ็นต์การเชื่อมโยงจากสมการของ Flory และ Rehner

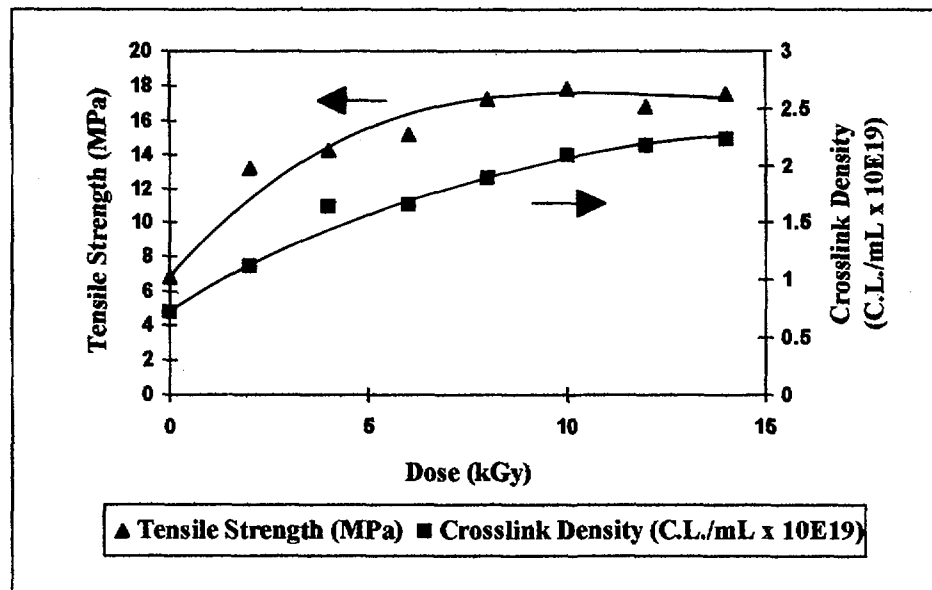
$$V_o = K \times Q^{-5/3}$$

$V_o$  = เปอร์เซ็นต์การเชื่อมโยง, C.L/cm<sup>3</sup>  
 $K$  =  $3.39 \times 10^{20}$  สำหรับ natural rubber-toluene  
 $Q$  = volume swelling ratio

การทดสอบคุณสมบัติเชิงกลของแผ่นยาง ใช้ตัดชิ้นยางให้เป็นรูปดัมเบลล์และทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 3578 โดยใช้เครื่อง Universal testing machine (Lloyd Co.,Ltd.) สำหรับ tensile strength, elongation at break และค่า modulus ส่วนค่า tear strength และค่า trouser tear strength ทดสอบตามมาตรฐาน JIS 6301 และ ASTM D6224R ตามลำดับ

### 3. ผลการศึกษาวิจัย

รูปที่ 1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณรังสีกับค่า tensile strength และค่าเปอร์เซ็นต์การเชื่อมโยงของแผ่นฟิล์มยางที่ได้จากการทำวัลคาไนซ์ด้วยรังสีต่างๆ โดยใช้ 0.1 phr BHPO เป็นสารไวปฏิกิริยาร่วม และ 5 phr n-BA เป็นสารไวปฏิกิริยา สังเกตว่าเปอร์เซ็นต์การเชื่อมโยงที่ค่า tensile strength สูงสุด (vulcanization dose) จะมีค่าประมาณ  $2.0 \times 10^{19}$  CL/cm<sup>3</sup> vulcanization dose ตามการทดลองนี้ เป็น 8 kGy



รูปที่ 1 เปอร์เซนต์การเชื่อมโยงและ tensile strength ของแผ่นยางที่ปริมาณรังสีต่างๆ

คุณสมบัติของฟิล์มยางที่ได้จากการวัลคาไนซ์น้ำยางธรรมชาติด้วยกระบวนการรีดอกซ์ โดยใช้ 4 phr fructose ที่ 60° ซ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แสดงไว้ตามตารางที่ 1

ตารางที่ 1 แสดงคุณสมบัติของฟิล์มยางที่ได้จากการวัลคาไนซ์น้ำยางธรรมชาติโดย  
กระบวนการรีดอกซ์ โดยใช้ 5 phr n-BA 0.5 phr BHPO ที่ 60°C  
เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

prevulcanization time (hour)	T <sub>b</sub> (MPa)	E <sub>b</sub> (%)	C.L./mL x 10 <sup>19</sup>
0	9.16	912	0.808
2	8.39	759	1.035
4	13.27	849	1.089
6	16.66	790	1.136
8	15.03	712	1.147

ตารางที่ 2 แสดงคุณสมบัติของฟิล์มยางที่ได้จากการวัลคาไนซ์ด้วยรังสีบางส่วนโดยใช้  
ปริมาณรังสีเพียง 4 kGy มี 5 phr ของ n-BA เป็นสารไวปฏิกิริยา และมี BHPO ปริมาณ  
0.1 และ 0.2 phr เป็นสารไวปฏิกิริยาร่วม หลังจากนั้นนำมาทำวัลคาไนซ์ต่อโดยกระบวนการรี  
ดอกซ์ ด้วย fructose ปริมาณ 1-4 phr ที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

ตารางที่ 2 แสดงคุณสมบัติของฟิล์มยางที่ได้จากการวัลคาไนซ์ด้วยรังสีที่ 4 kGy  
ใช้ 5 phr n-BA และ BHPO และวัลคาไนซ์ด้วยกระบวนการรีดอกซ์  
โดยใช้ fructose ที่ 60°C 3 ชั่วโมง

BHPO (phr)	fructose (phr)	T <sub>b</sub> (MPa)	Modulus (MPa)		E <sub>b</sub> (%)	C.L./mLx10 <sup>19</sup>
			300%	600%		
0.1	1	22.78	0.908	7.438	773.5	1.12
	2	22.21	0.939	7.712	762.1	1.14
	3	21.34	0.889	6.871	774.4	1.44
	4	25.36	0.891	6.645	774.3	1.46
0.2	1	19.54	1.213	9.165	687.2	1.88
	2	20.21	1.244	10.81	648.9	2.12
	3	20.57	1.359	16.97	648.2	2.30
	4	21.81	1.298	16.09	670.3	-

ตารางที่ 3 แสดงคุณสมบัติของฟิล์มยางที่ได้จากการวัลคาไนซ์ด้วยรังสีบางส่วนโดยใช้ปริมาณรังสีเพียง 4 kGy มี 5 phr ของ n-BA เป็นสารไวปฏิกิริยาและมี BHPO ปริมาณ 0.1 และ 0.2 phr เป็นสารไวปฏิกิริยาร่วม หลังจากนั้นนำมาทำวัลคาไนซ์ต่อโดยกระบวนการรีด็อกซ์ ด้วย TEPA ปริมาณ 0.1- 0.4 phr ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ตารางที่ 3 แสดงคุณสมบัติของฟิล์มยางที่ได้จากการวัลคาไนซ์ด้วยรังสีที่ 4 kGy ใช้ 5 phr n-BA และมี BHPO และวัลคาไนซ์ต่อด้วยกระบวนการรีด็อกซ์ โดยใช้ TEPA ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

BHPO (phr)	TEPA (phr)	T <sub>b</sub> (MPa)	Modulus (MPa)		E <sub>b</sub> (%)	C.L./mLx10 <sup>19</sup>
			300%	600%		
0.1	0.1	16.0	0.949	8.732	705.2	-
	0.2	18.69	1.417	7.976	728.2	1.45
	0.3	19.54	0.747	4.751	785.4	1.63
	0.4	22.03	0.788	5.974	781.6	1.39
0.2	0.1	22.51	0.976	9.581	723.9	1.60
	0.2	22.90	0.831	6.744	768.3	1.48
	0.3	24.62	0.824	6.330	792.0	1.35
	0.4	25.30	0.832	6.676	783.0	1.63

คุณสมบัติทางการฉีกขาดของฟิล์มยางทำการทดลองโดยการหาค่า tear strength ตามมาตรฐาน JIS 6301 และหาค่า trouser tear strength ตามมาตรฐาน ASTM D 624R แสดงไว้ตามตารางที่ 4 ซึ่งเปรียบเทียบค่าเหล่านี้ของฟิล์มยางที่ได้จากการวัลคาไนซ์ด้วยรังสีล้วนๆ การวัลคาไนซ์ด้วยกระบวนการรีด็อกซ์โดยใช้ fructose และการวัลคาไนซ์ร่วมระหว่างรังสีที่ 4 kGy 0.1 phr BHPO 5 phr n-BA และกระบวนการรีด็อกซ์โดยใช้ 0.1 phr BHPO และ 4 phr fructose ที่ 60°ซ 3 ชั่วโมง



ตารางที่ 4 แสดงผลการหาค่า tear strength และ trouser tear strength จากฟิล์มยางที่ได้จากการวัลคาไนซ์ด้วยรังสีล้วนๆ (8 kGy, 0.1 phr BHPO, 5 phr n-BA) ฟิล์มยางที่ได้จากการวัลคาไนซ์โดยกระบวนการรีดออกซ์ล้วนๆ (0.1 phr BHPO, 5 phr n-BA , 4 phr fructose 60 °ซ 6 ชั่วโมง) ฟิล์มยางที่ได้จากการวัลคาไนซ์ร่วม (4 kGy 0.1 phr BHPO, 5 phr n-BA , 4 phr fructose 60 °ซ 3 ชั่วโมง)

Means of pre-vulcanization	tear strength kN/m	trouser tear strength N/mm
RVNRL	22.45	5.76
peroxide	22.58	13.48
co-vulcanization	21.24	14.60

#### 4. วิจารณ์และสรุปผล

จากผลการทดลองในตารางที่ 2 และ 3 แสดงว่าการใช้วัลคาไนซ์ร่วมด้วยกระบวนการรีดออกซ์สามารถลดปริมาณรังสีในการวัลคาไนซ์น้ำยางธรรมชาติได้ และจะลดปริมาณรังสีลงได้ตามความต้องการว่าจะให้คุณสมบัติทาง trouser tear strength ของฟิล์มยางดีขึ้นเพียงใด ดังผลการทดลองในตารางที่ 4 ซึ่งแสดงว่า trouser tear strength ของฟิล์มยางจากการวัลคาไนซ์ด้วยรังสีมีค่าต่ำกว่าการวัลคาไนซ์ด้วยวิธีอื่นๆ ในการทดลองนี้เลือกที่ปริมาณรังสี 4 kGy ซึ่งเป็นปริมาณรังสีครึ่งหนึ่งของปริมาณรังสีที่ใช้ในการวัลคาไนซ์เมื่อใช้ BHPO เป็นสารไวปฏิกิริยาร่วม เพื่อให้ผลในการเปรียบเทียบที่ชัดเจนทั้งในการลดปริมาณรังสีและการทำให้คุณสมบัติทาง trouser tear strength ดีขึ้น สำหรับข้อดีกว่าของการทำวัลคาไนซ์ร่วม เมื่อเปรียบเทียบกับการทำวัลคาไนซ์โดยกระบวนการรีดออกซ์คือ สีของฟิล์มยางที่ไม่เปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลเข้มหลังจากทิ้งไว้เกิน 5 วัน ซึ่งแสดงได้ว่าอาจเกิดการเสื่อมสลายได้มากกว่าในฟิล์มยางจากการวัลคาไนซ์โดยกระบวนการรีดออกซ์ ซึ่งเป็นไปได้ว่า BHPO ยังเหลือค้างอยู่ในแผ่นฟิล์มมากกว่า และทำให้เกิดการเสื่อมสลายเพิ่มมากขึ้น นอกเหนือจากการเสื่อมสลายตามปกติ ซึ่งในการทดลองนี้ทั้งหมดไม่มีการเติมสารต้านออกซิเดชัน (antioxidant)

### 5. กิติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบพระคุณศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติที่ได้ให้ทุนอุดหนุนการวิจัยสำหรับโครงการวิจัยนี้ และขอขอบพระคุณ กองการวัดรังสี สำนักงานพลังงานปรมาณูเพื่อสันติ ที่ให้ใช้อุปกรณ์ฉายรังสีในการทำวิจัยครั้งนี้

### 6. เอกสารอ้างอิง

1. AZEMI BIN SAMSURI. (1993) Tear Behaviour of Natural Rubber Latex Film, Proc. Int. Rubb Conf. Kuala Lumpur 1993, pp. 137-156
  2. GAZELEY K.F. AND PENDLE T.D. (1990) Technological Evaluation of Radiation Pre-Cured NR Latex. Proc. Int. Sym. on Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex. Tokyo 1989, pp. 189-197.
  3. ISKANDAR S., MAKUUCHI K., YOSH F. AND ISHIGAKI I. (1994) New Vulcanization Process of Natural Rubber Latex Using a Combination of Redox Catalyst and Monomers-I. Proc. First Asean-Japan Symposium on Polymers 1994, pp. 127-135.
  4. MAKUUCHI K., HAGIWARA M. AND SERIZAWA T. Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex with Polyfunctional Monomers II. (1984), Radiat. Phys. Chem. 24(2), pp.203-207.
  5. MAKUUCHI K. AND TSUSHIMA K. (1985) Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex with Acrylic Monomers. Proc. Int. Rubb. Conf. Kuala Lumpur 1985, pp.503-508.
  6. MA'ZAM MD SAID, PENDLE T.D. AND BLACKLEY D.C. (1990) Peroxide Pre-vulcanization of Natural Rubber Latex. J. Nat. Rubber Res., 5(I), pp.27-40.
  7. PARINYA AROONVISOOT AND MAKUUCHI K. (1990) Selection of Hydroperoxides as Co-Sensitizer for n-Butyl Acrylate. Proc. Int. Sym. on Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex. Tokyo 1989, pp. 305-309.
  8. YANTI S. SABARINAH AND SUNDARDI F. (1990) Effect of Hydrogen Peroxide on the Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex with Carbon Tetrachloride and n-Butyl Acrylate. Proc. Int. Sym. on Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex, Tokyo 1989, pp. 319-325.
-